

PATENT APPLICATION  
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Akihisa MURATA et al

Appln. No.: 09/853,787

Confirmation No.: 7102

Filed: May 14, 2001

For: HEAT-PEELABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-142513

Date: August 23, 2001



Group Art Unit: 1771

Examiner: NOT YET ASSIGNED

#4  
JLW  
9-8-01

Mark Boland  
Mark Boland  
Registration No. 32,197



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月15日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-142513

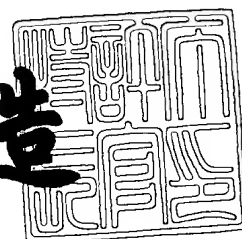
出 願 人  
Applicant(s):

日東電工株式会社

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2001-3043275

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00ND009

【提出日】 平成12年 5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/02

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
                                内

    【氏名】 村田 秋桐

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
                                内

    【氏名】 大島 俊幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
                                内

    【氏名】 有満 幸生

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社  
                                内

    【氏名】 木内 一之

【特許出願人】

    【識別番号】 000003964

    【氏名又は名称】 日東電工株式会社

    【代表者】 山本 英樹

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802369

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 加熱剥離型粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の少なくとも片側に熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層が設けられた加熱剥離型粘着シートであって、前記熱膨張性粘着層の表面抵抗率が  $10^{12} \Omega / \square$  以下であることを特徴とする加熱剥離型粘着シート。

【請求項 2】 加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さが  $2 \mu m$  以下である請求項 1 記載の加熱剥離型粘着シート。

【請求項 3】 加熱前の熱膨張性粘着層表面の最大粗さが  $5 \mu m$  以下である請求項 1 又は 2 記載の加熱剥離型粘着シート。

【請求項 4】 基材と熱膨張性粘着層との間にゴム状有機弾性層を有する請求項 1 ～ 3 の何れかの項に記載の加熱剥離型粘着シート。

【請求項 5】 ゴム状有機弾性層が粘着性物質で構成されている請求項 4 記載の加熱剥離型粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は任意なときに短時間の加熱処理により被着体から簡単に効率よく剥離できる加熱剥離型粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、基材上に熱膨張性微小球などの発泡剤又は膨張剤を含む感圧粘着剤層を設けた加熱剥離型粘着シートが知られている（特公昭 50-13878 号公報、特公昭 51-24534 号公報、特開昭 56-61468 号公報、特開昭 56-61469 号公報、特開昭 60-252681 号公報など）。この加熱剥離型粘着シートは、接着性と使用後の剥離性とを両立させた粘着シートであり、加熱により発泡剤等を発泡又は膨張させることで接着力が低下し、被着体より容易に剥離できるという特徴を有する。そのため、電子部品の製造工程時における仮固定手段やリサイクル用ラベルなどとして用いられている。

## 【 0 0 0 3 】

近年、パソコンなどの記憶装置であるハードディスクの高容量化・小型化が進み、これに伴い記録再生用の磁気ヘッドも面記録密度が大きいタイプのものが採用されている。現在の主流となりつつあるものは、GMR（巨大磁気抵抗）ヘッドである。このGMRヘッドの製造工程においても仮固定用途に加熱剥離型粘着シートが使用されているが、このGMRヘッドは静電気に弱いため、工程中に発生する静電気によって静電破壊が発生し、製品の歩留まりが悪化するという問題があった。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、磁気ヘッドなどの静電気に弱い電子部品を仮固定する場合においても、加熱前の接着性及び加熱後の剥離性という加熱剥離型粘着シートの機能を確保したままで、電子部品の静電破壊による歩留まり低下を防止できる加熱剥離型粘着シートを提供することにある。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、熱膨張性粘着層の表面抵抗率を特定値以下に設定すると、電子部品の静電破壊を防止できることを見出し、本発明を完成した。

## 【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、基材の少なくとも片側に熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層が設けられた加熱剥離型粘着シートであって、前記熱膨張性粘着層の表面抵抗率が  $10^{12}\Omega/\square$  以下であることを特徴とする加熱剥離型粘着シートを提供する。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、同一の部材や部分には同一の符号を付している。図1は本発明の加熱剥離型粘着シートの一例を示す概略断面図であり、図2は本発明の加熱剥離型粘

着シートの他の例を示す概略断面図である。

【0008】

図1の例では、基材1の一方の面に熱膨張性粘着層3が設けられ、その上にセパレータ4が積層されている。図2の例では、基材1の一方の面に、ゴム状有機弾性層2を介して、熱膨張性粘着層3が設けられ、さらにその上にセパレータ4が積層されている。そして、図1及び図2の例においては、熱膨張性粘着層3に導電材料を添加することにより該熱膨張性粘着層3の表面抵抗率を $10^{12}\Omega/\square$ 以下（例えば、 $0.1\sim 10^{12}\Omega/\square$ 程度）に調整している。

【0009】

基材1は、熱膨張性粘着層3等の支持母体となるもので、一般にはプラスチックのフィルムやシートが用いられるが、紙、布、不織布、金属箔など、又はこれらとプラスチックとの積層体、プラスチックフィルム（又はシート）同士の積層体などの適宜な薄葉体を用いうる。基材1の厚さは、一般には $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim 250\mu\text{m}$ 程度であるが、これらに限定されない。基材1の表面は、熱膨張性粘着層3等との密着性を高めるため、慣用の表面処理、例えば、クロム酸処理、オゾン暴露、火炎暴露、高圧電撃暴露、イオン化放射線処理等の化学的又は物理的方法による酸化処理等が施されていてもよく、また、熱膨張性粘着層3等との剥離性を付与するため、例えば、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂等の剥離剤などによるコーティング処理が施されていてもよい。

【0010】

基材1には、低接着性基材及び強接着性基材が含まれる。低接着性基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂等の無極性系ポリマーからなる基材、表面が前記剥離剤でコーティング処理された基材などが例示できる。また、強接着性基材としては、ポリエステルなどの極性の高いポリマー等からなる基材、表面が前記化学的又は物理的方法により酸化処理等が施された基材などが挙げられる。

【0011】

前記低接着性基材は、基材と基材上の層とが容易に剥離できる基材剥離型粘着

シート用基材として用いられる。基材剥離型粘着シートは、例えば、1つの被着体 a に貼り付けた後、基材を剥離して熱膨張性粘着層を被着体 a に残し、この熱膨張性粘着層に他の被着体 b を貼り合わせるといった仮止め接着剤として使用できる。この場合、接着状態を解除したいときには、加熱処理することにより容易に被着体 a 及び b を分離できる。一方、前記強接着性基材は、基材と基材上の層とが強接着した基材固着型粘着シート用基材として使用される。このような基材固着型粘着シートでは、接着時には被着体に予め設定した接着力で接着できると共に、接着状態を解除したいときには、加熱処理により容易に剥離又は分離できる。

#### 【 0 0 1 2 】

ゴム状有機弾性層 2 は、加熱剥離型粘着シートを被着体に接着する際に、前記粘着シートの表面を被着体の表面形状に良好に追従させて、接着面積を大きくするという機能と、前記粘着シートを被着体から加熱剥離する際に、熱膨張性層の加熱膨張を高度に（精度よく）コントロールし、熱膨張性層を厚さ方向へ優先的に且つ均一に膨張させるという機能とを有する。

#### 【 0 0 1 3 】

ゴム状有機弾性層 2 は、上記機能を具備させるため、例えば、ASTM D-2240 に基づく D 型シュアー D 型硬度が、50 以下、特に 40 以下の天然ゴム、合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂により形成することが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

前記合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂としては、例えば、ニトリル系、ジエン系、アクリル系などの合成ゴム；ポリオレフィン系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ポリブタジエン、軟質ポリ塩化ビニルなどのゴム弾性を有する合成樹脂などが挙げられる。なお、ポリ塩化ビニルなどのように本質的には硬質系ポリマーであっても、可塑剤や柔軟剤等の配合剤との組み合わせによりゴム弾性が発現しうる。このような組成物も、前記ゴム状有機弾性層の構成材料として使用できる。また、後述の熱膨張性粘着層 3 を構成する粘着剤等の粘着性物質などもゴム状有機弾性層 2 の構成材料として好ましく用いうる。



ゴム状有機弾性層 2 の厚さは、一般的には  $500\ \mu\text{m}$  以下（例えば、 $1\sim 500\ \mu\text{m}$ ）、好ましくは  $3\sim 300\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $5\sim 150\ \mu\text{m}$  程度である。

#### 【0015】

ゴム状有機弾性層 2 の形成は、例えば、前記天然ゴム、合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂などの弾性層形成材を含むコーティング液を基材 1 上に塗布する方式（コーティング法）、前記弾性層形成材からなるフィルム、又は予め 1 層以上の熱膨張性粘着層 3 上に前記弾性層形成材からなる層を形成した積層フィルムを基材 1 と接着する方式（ドライラミネート法）、基材 1 の構成材料を含む樹脂組成物と前記弾性層形成材を含む樹脂組成物とを共押出しする方式（共押出し法）などの適宜な方式で行うことができる。

#### 【0016】

なお、ゴム状有機弾性層 2 は、天然ゴムや合成ゴム又はゴム弾性を有する合成樹脂を主成分とする粘着性物質で形成されていてもよく、また、かかる成分を主体とする発泡フィルム等で形成されていてもよい。発泡は、慣用の方法、例えば、機械的な攪拌による方法、反応生成ガスを利用する方法、発泡剤を使用する方法、可溶性物質を除去する方法、スプレーによる方法、シタックチックフォームを形成する方法、焼結法などにより行うことができる。ゴム状有機弾性層 2 は単層であってもよく、2 以上の層で構成してもよい。

#### 【0017】

前記熱膨張性粘着層 3 は、粘着性を付与するための粘着剤、熱膨張性を付与するための熱膨張性微小球（マイクロカプセル）、及び表面抵抗率を  $10^{12}\ \Omega/\square$  以下にするための導電材料を含んでいる。そのため、粘着シートを被着体に貼着した後、任意なときに熱膨張性粘着層 3 を加熱して、熱膨張性微小球を発泡及び／又は膨張処理することにより、熱膨張性粘着層 3 と被着体との接着面積を減少させて、粘着シートを容易に剥離することができる。なお、マイクロカプセル化していない発泡剤では、良好な剥離性を安定して発現させることができない。また、電子部品製造工程において本粘着シートを該電子部品の仮止めに用いた場合、磁気ヘッドなどの静電気に弱い部品であっても静電破壊の発生を防止でき、製

品の歩留まりの低下を抑止できる。

【0018】

前記粘着剤としては、加熱時に熱膨張性微小球の発泡及び／又は膨張を可及的に拘束しないようなものが好ましい。該粘着剤として、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ウレタン系粘着剤、スチレンージエンブロック共重合体系粘着剤、これらの粘着剤に融点が約200℃以下の熱溶融性樹脂を配合したクリーブ特性改良型粘着剤などの公知の粘着剤を1種又は2種以上組み合わせて用いることができる（例えば、特開昭56-61468号公報、特開昭61-174857号公報、特開昭63-17981号公報、特開昭56-13040号公報等参照）。粘着剤は、粘着性成分（ベースポリマー）のほかに、架橋剤（例えば、ポリイソシアネート、アルキルエーテル化メラミン化合物など）、粘着付与剤（例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体あるいは液状のもの）、可塑剤、充填剤、老化防止剤などの適宜な添加剤を含んでいてもよい。

【0019】

一般には、前記粘着剤として、天然ゴムや各種の合成ゴムをベースポリマーとしたゴム系粘着剤；（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、s-ブチルエステル、t-ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、2-エチルヘキシルエステル、イソオクチルエステル、イソデシルエステル、ドデシルエステル、トリデシルエステル、ペンタデシルエステル、ヘキサデシルエステル、ヘプタデシルエステル、オクタデシルエステル、ノナデシルエステル、エイコシルエステルなどのC<sub>1-20</sub>アルキルエステルなど）の1種又は2種以上を単量体成分として用いたアクリル系重合体（単独重合体又は共重合体）をベースポリマーとするアクリル系粘着剤などが用いられる。

【0020】

なお、前記アクリル系重合体は、凝集力、耐熱性、架橋性などの改質を目的と

して、必要に応じて、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体成分に対応する単位を含んでいてもよい。このような単量体成分として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、無水イコタン酸などの酸無水物モノマー；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシラウリル、（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミドなどの（N-置換）アミド系モノマー；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸t-ブチルアミノエチルなどの（メタ）アクリル酸アミノアルキル系モノマー；（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどの（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル系モノマー；N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミドなどのイタコンイミド系モノマー；N-（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-（メタ）アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-（メタ）アクリロイル-8-オキシオクタメチレンスクシンイミドなどのスクシンイミド系モノマー；酢酸ビニル、プロピ

オン酸ビニル、N-ビニルピロリドン、メチルビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルピペリドン、ビニルピリミジン、ビニルピペラジン、ビニルピラジン、ビニルピロール、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾール、ビニルモルホリン、N-ビニルカルボン酸アミド類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、N-ビニルカプロラクタムなどのビニル系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノアクリレートモノマー；（メタ）アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有アクリル系モノマー；（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシエチレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシポリプロピレングリコールなどのグリコール系アクリルエステルモノマー；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、フッ素（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレートなどの複素環、ハロゲン原子、ケイ素原子などを有するアクリル酸エステル系モノマー；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレートなどの多官能モノマー；イソブレン、ブタジエン、イソブチレンなどのオレフィン系モノマー；ビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー等が挙げられる。これらの単量体成分は1種又は2種以上使用できる。

#### 【0021】

なお、加熱処理前の適度な接着力と加熱処理後の接着力の低下性のバランスの点から、より好ましい粘着剤は、動的弾性率が常温から150℃において5万～1000万 $\text{dyn/cm}^2$ の範囲にあるポリマーをベースとした感圧接着剤である。

#### 【0022】

熱膨張性微小球としては、例えば、イソブタン、プロパン、ペンタンなどの加熱により容易にガス化して膨張する物質を、弾性を有する殻内に内包させた微小

球であればよい。前記殻は、熱溶融性物質や熱膨張により破壊する物質で形成される場合が多い。前記殻を形成する物質として、例えば、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスルホンなどが挙げられる。熱膨張性微小球は、慣用の方法、例えば、コアセルベーション法、界面重合法などにより製造できる。なお、熱膨張性微小球には、例えば、マイクロスフェア〔商品名、松本油脂製薬（株）製〕などの市販品もある。

## 【 0 0 2 3 】

加熱処理により粘着層の接着力を効率よく低下させるため、体積膨張率が5倍以上、なかでも7倍以上、特に10倍以上となるまで破裂しない適度な強度を有する熱膨張性微小球が好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

熱膨張性微小球の配合量は、粘着層の膨張倍率や接着力の低下性などに応じて適宜設定しうるが、一般には熱膨張性粘着層3を形成するベースポリマー100重量部に対して、例えば1～150重量部、好ましくは10～130重量部、さらに好ましくは25～100重量部である。

## 【 0 0 2 5 】

なお、本発明では、良好な接着性を発現できるように、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さが $2\mu\text{m}$ 以下（例えば $0.02\sim 2\mu\text{m}$ 程度）、特に $0.4\mu\text{m}$ 以下（例えば $0.02\sim 0.4\mu\text{m}$ 程度）であるのが好ましく、又、加熱前の熱膨張性粘着層表面の最大粗さが $5\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度）、特に $4\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 程度）であるのが好ましい。加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さ及び最大粗さは、熱膨張性粘着層3の厚さと該粘着層に添加する熱膨張性微小球や後述する導電材の粒径を適宜選択することにより調整することができる。

## 【 0 0 2 6 】

上記のように、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さ $2\mu\text{m}$ 以下及び／又は最大粗さ $5\mu\text{m}$ 以下を確保するため、熱膨張性微小球の粒径は、「熱膨張性粘着層3の厚さ $\geq$ 熱膨張性微小球の粒径」の関係であることが望ましい。熱膨

張性微小球の粒径が熱膨張性粘着層 3 の厚さよりも大きいと、熱膨張性粘着層 3 の表面粗さが大きくなり、被着体との有効接着面積が小さくなる。なお、基材 1 と熱膨張性粘着剤層 3 との間にゴム状有機弾性層 2 を設ける場合には、熱膨張性粘着層 3 の厚さより熱膨張性微小球の粒径が若干大きくても、ゴム状有機弾性層 2 への吸収効果が期待できるため、この限りではない。熱膨張性微小球の粒径調整は、熱膨張性微小球の生成過程で行ってもよく、又、生成後の分級などの手段で行ってもよい。

## 【 0 0 2 7 】

熱膨張性粘着層 3 へ添加する導電材としては、導電性に優れた材料であれば特に限定されず、例えば、金属（例えば、銅、ニッケル、銀、アルミニウム、鉄など）、金属メッキ物、金属酸化物（例えば、酸化スズ、酸化亜鉛、シリカなど）、アルミノケイ酸塩（雲母など）、炭素類（カーボンブラック、炭素繊維など）等の無機系導電材；界面活性剤（例えば、ポリエーテル系などの非イオン系帯電防止剤、ポリスチレンスルホン酸系などのアニオン系帯電防止剤、第 4 級アンモニウム塩型やカチオン基を有するポリスチレン型などのカチオン系帯電防止剤、両性帯電防止剤など）等の一般的な各種有機系帯電防止剤、ポリエン系ポリマー、芳香族ポリマー、複素環ポリマー、共重合型ポリマー、ラダーポリマーなどの導電性高分子（有機半導体高分子）などの有機系導電材などを適宜用いる。導電材は 1 種のみ用いてもよく 2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 2 8 】

金属や金属酸化物などの無機系導電材等の粉末状導電材を添加する場合、前記のように、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さ  $2\ \mu\text{m}$  以下及び／又は最大粗さ  $5\ \mu\text{m}$  以下を確保するため、「熱膨張性粘着層 3 の厚さ  $\geq$  導電材の粒径」の関係であることが望ましい。導電材の粒径が熱膨張性粘着層 3 の厚さよりも大きいと、熱膨張性粘着層 3 の表面粗さが大きくなり、被着体との有効接着面積が小さくなる。なお、基材 1 と熱膨張性粘着剤層 3 との間にゴム状有機弾性層 2 を設ける場合には、熱膨張性粘着層 3 の厚さより導電材の粒径が若干大きくても、ゴム状有機弾性層 2 への吸収効果が期待できるためこの限りではない。

## 【 0 0 2 9 】

また、粉末状導電材の添加量は表面抵抗率を下げるためには多いほうがよいが、多すぎると接着性は低下する。このため、粉末状導電材の添加量は、熱膨張性粘着層 3 を形成するベースポリマー 1 0 0 重量部に対して、例えば 5 0 ~ 2 0 0 重量部、就中 7 0 ~ 1 5 0 重量部が好ましい。また、粉末状導電材の形状は、球状よりも板状、板状よりも針状のほうが相対的に少ない添加量で導電ネットワークを形成できるため、より好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

導電材として有機系帯電防止剤などを用いる場合、その添加量は、熱膨張性粘着層 3 を形成するベースポリマー 1 0 0 重量部に対して、0. 5 ~ 3 0 重量部、就中 1 ~ 5 重量部が好ましいが、この限りではない。前記添加量が多すぎると接着性が低下しやすくなり、少なすぎると帯電防止効果が得られ難くなる。なお、有機系帯電防止剤など溶媒に溶解乃至分散可能な導電材を用いる場合には、熱膨張性粘着層 3 内に添加、配合するほか、熱膨張性粘着層 3 の表面にスプレー処理してもよい。

## 【 0 0 3 1 】

熱膨張性粘着層 3 は、例えば、必要に応じて溶媒を用いて粘着剤、熱膨張性微小球及び導電材を含むコーティング液を調製し、これを基材 1 又はゴム状有機弾性層 2 上に塗布する方式、適当なセパレータ（剥離紙など）上に前記コーティング液を塗布して熱膨張性粘着層を形成し、これを基材 1 又はゴム状有機弾性層 2 上に転写（移着）する方法など、慣用の方法により形成できる。熱膨張性粘着層 3 は単層、複層の何れであってもよい。なお、無機粉末導電材などの不溶性の導電材を用いる場合、表面粗さを小さくし良好な接着性を得るためには、熱膨張性粘着層 3 の形成法として、基材 1 又はゴム状有機弾性層 2 上に直接形成する方式よりも、一旦セパレータ上に形成してそれを基材 1 又はゴム状有機弾性層 2 上に移着する方式が好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

熱膨張性粘着層 3 の厚さは、3 0 0  $\mu$  m 以下、特に 1 0 0  $\mu$  m 以下であることが好ましい。厚さが過大であると、加熱処理後の剥離時に凝集破壊が生じて粘着剤が被着体に残存し、被着体が汚染されやすくなる。一方、粘着剤の厚さが過小

では、加熱処理による熱膨張性粘着層 3 の変形度が小さく、接着力が円滑に低下しにくくなったり、添加する熱膨張性微小球の粒径を過度に小さくする必要が生じる。かかる点より、熱膨張性粘着層 3 の厚さは  $5\ \mu\text{m}$  以上、なかでも  $10\ \mu\text{m}$  以上、特に  $15\ \mu\text{m}$  以上であるのが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

セパレータ 4 としては、慣用の剥離紙などを使用できる。セパレータ 4 は熱膨張性粘着層 3 の保護材として用いられ、粘着シートを被着体に貼着する際に剥がされる。セパレータ 4 は必ずしも設けなくてもよい。

## 【 0 0 3 4 】

図 3 及び図 4 は本発明の加熱剥離型粘着シートのさらに他の例を示す概略断面図である。図 3 の例では、基材 1 の一方の表面に導電化処理層 5 が設けられ、該導電化処理層 5 の上に熱膨張性粘着層 13 及びセパレータ 4 がこの順に積層されている。また、図 4 の例では、基材 1 の一方の表面に導電化処理層 5 が設けられ、該導電化処理層 5 の上に、ゴム状有機弾性層 2、熱膨張性粘着層 13 及びセパレータ 4 が積層されている。そして、図 3 及び図 4 の例においては、基材 1 の表面に導電化処理層 5 を設けることにより熱膨張性粘着層 13 の表面抵抗率を  $10^{12}\ \Omega/\square$  以下（例えば、 $0.1 \sim 10^{12}\ \Omega/\square$  程度）に調整している。

## 【 0 0 3 5 】

前記熱膨張性粘着層 13 は、粘着性を付与するための粘着剤、及び熱膨張性を付与するための熱膨張性微小球（マイクロカプセル）を含んでいる。そのため、粘着シートを被着体に貼着した後、任意なときに熱膨張性粘着層 13 を加熱して、熱膨張性微小球を発泡及び／又は膨張処理することにより、熱膨張性粘着層 13 と被着体との接着面積を減少させて、粘着シートを容易に剥離することができる。粘着剤及び熱膨張性微小球については前記熱膨張性粘着層 3 における粘着剤及び熱膨張性微小球と同様である。なお、これらの例においても、図 1 及び図 2 の場合と同様、熱膨張性粘着層 13 中に導電材を添加してもよい。熱膨張性粘着層 13 は前記熱膨張性粘着層 3 と同様にして形成することができる。熱膨張性粘着層 13 の厚さも前記熱膨張性粘着層 3 と同様である。

## 【 0 0 3 6 】



導電化処理層 5 は、例えば、アルミニウムなどの金属や金属酸化物を基材 1 上に蒸着処理したり、導電性雲母等の無機系導電材や第 4 級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤等の有機系帯電防止剤を適当な溶媒に溶解又は分散した液を基材 1 上にコーティング処理（薄層処理）したりすることにより形成できる。

## 【 0 0 3 7 】

なお、上記各例において、熱膨張性粘着層 3（又は 13）は基材 1 の片面のみならず、両面に形成することもできる。また、必要に応じて、ゴム状有機弾性層 2 も基材 1 の片面又は両面に介在させることができる。さらに、基材 1 の一方の面に熱膨張性粘着層 3（又は 13）を設け、他方の面に熱膨張性微小球を含まない通常の接着層を設けることもできる。また、基材 1 とゴム状有機弾性層 2 との間、ゴム状有機弾性層 2 と熱膨張性粘着層 3（又は 13）との間などに下塗り層、接着剤層などの中間層を設けてもよい。

## 【 0 0 3 8 】

本発明において、熱膨張性粘着層の表面抵抗率を  $10^{12} \Omega / \square$  以下に調整する手段としては、上記に限らず、例えば、基材 1 自体を金属箔などの導電性材料で構成したり、基材 1 やゴム状有機弾性層 2 中に導電性材料を添加したり、ゴム状有機弾性層 2 と熱膨張性粘着層 3（又は 13）との間に導電性材料からなる又は導電材を含む導電性層を設ける方法などが挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の加熱剥離型粘着シートでは、熱膨張性粘着層 13 の表面抵抗率を  $10^{12} \Omega / \square$  以下に設定しているため、磁気ヘッドなどの静電気に弱い電子部品を仮固定する場合であっても、加熱前の接着性及び加熱後の剥離性という加熱剥離型粘着シートの機能を確保しつつ、電子部品の静電破壊による歩留まり低下を防止できる。また、熱膨張性粘着層には熱膨張性微小球が含まれているので、被着体に接着させる際には予め設定した接着力で接着でき、接着状態を解きたいときには加熱処理により容易に剥離乃至分離できる。また、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線粗さが  $2 \mu m$  以下又は最大粗さが  $5 \mu m$  以下に調整したものは、例えば、チップ等の切断工程などにおいて被着体との接着対象面積が小さくなる場合においても、有効接触面積を十分に確保できるため、チップ飛びやズレ等の接着力

不足に起因する不具合の発生を抑制できる。そのため、生産性や歩留まり等の低下を防止することができる。

## 【 0 0 4 0 】

さらに、基材と熱膨張性粘着層との間にゴム状有機弾性層が設けられた加熱剥離型粘着シートでは、粘着シートを被着体に接着する際には、ゴム状有機弾性層の弾性により、粘着シートの表面が被着体の表面形状に良好に追従して大きな接着面積が得られ、接着強度を高めることができると共に、加熱剥離させる際には、熱膨張性層の膨張（体積変化）を精度よくコントロールでき、厚さ方向に優先して且つ均一に膨張させることができ、剥離が一層容易となる。また、熱膨張性粘着層に含まれる熱膨張性微小球の粒径が多少大きくても、それに起因する凹凸がゴム状有機弾性層により吸収されるので、熱膨張性粘着層の表面粗さを小さく抑制できる。

## 【 0 0 4 1 】

本発明の加熱剥離型粘着シートは、上記のような利点を有するため、適宜な物品からなる被着体を永久的に接着しておく用途に用いることもできるが、被着体を所定期間接着すると共に、接着目的を達成した後は、その接着状態を解除することが要求される又は望まれる用途に好適に使用される。特に、従来の加熱剥離型粘着シートでは静電破壊により歩留まりが低下する磁気ヘッドやＩＣチップ等の製造工程時の仮固定材として最適である。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の粘着シートを被着体より容易に剥離できるようにするための加熱処理条件は、被着体の表面状態や熱膨張性微小球の種類等による接着面積の減少性、基材や被着体の耐熱性や加熱方法等の条件により適宜設定できる。一般的な加熱処理条件は、温度 1 0 0 ～ 2 5 0 ℃で、1 ～ 9 0 秒間（ホットプレートなど）または 5 ～ 1 5 分間（熱風乾燥器など）である。かかる加熱条件で、通例、粘着層の熱膨張性微小球が膨張及び／又は発泡して粘着層が膨張変形し、接着力が低下ないし喪失する。なお、加熱処理は使用目的に応じて適宜な段階で行うことができる。また、加熱源としては、赤外線ランプや加熱水を用いることができる場合もある。

## 【 0 0 4 3 】

## 【発明の効果】

本発明の加熱剥離型粘着シートによれば、磁気ヘッドなどの静電破壊の起こしやすい電子部品を仮固定する場合においても、加熱前の接着性及び加熱後の剥離性という加熱剥離型粘着シートの機能を確保したままで、電子部品の静電破壊による歩留まり低下を防止することができる。

## 【 0 0 4 4 】

## 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、粒径測定は、レーザー散乱・回折式粒度分布測定装置 S A L D - 2 0 0 0 J 型（（株）島津製作所製）を用いた。

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 1

熱膨張性微小球 A（マツモトマイクロスフェア F - 5 0 D：松本油脂製薬（株）製：平均粒子径  $13.4 \mu\text{m}$ 、最大粒径  $63 \mu\text{m}$ ）を遠心力型風力分級機を用いて分級し、分級済み熱膨張性微小球 B（平均粒子径  $12.3 \mu\text{m}$ 、最大粒径  $42 \mu\text{m}$ ）を得た。

一方、厚さ  $100 \mu\text{m}$  のポリエステルフィルム上に、アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸エチル - メチルメタクリレート共重合体系感圧接着剤（ポリウレタン系架橋剤 1 重量部配合）を含むトルエン溶液を、乾燥後の厚さが  $10 \mu\text{m}$  となるように塗布し、乾燥してゴム状有機弾性層を形成した。

アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸エチル - メチルメタクリレート共重合体系感圧接着剤 100 重量部（ポリウレタン系架橋剤 2 重量部配合）に、前記分級済み熱膨張性微小球 B 30 重量部、及び針状導電粉末 C（三井金属鉱業（株）製、商品名「パストラン 5 1 1 0 S」）80 重量部を配合してなるトルエン溶液を調製し、これを、セパレータ上に乾燥後の厚みが  $35 \mu\text{m}$  となるように塗布し、乾燥して粘着層を形成した後、上記ゴム状有機弾性層を形成したポリエステルフィルムのゴム状有機弾性層側に貼り合わせ、帯電防止加熱剥離型粘着シ-

トを得た。

【 0 0 4 6 】

実施例 2

針状導電粉末 C (三井金属鉱業 (株) 製、商品名「パストラン 5 1 1 0 S」) 8 0 重量部の代わりに、板状導電粉末 D (三井金属鉱業 (株) 製、商品名「パストラン 4 6 1 0」) 1 0 0 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、帯電防止加熱剥離型粘着シートを得た。

【 0 0 4 7 】

実施例 3

厚さ 5 0  $\mu$  m のポリエステルフィルムの表面に第 4 級アンモニウム型アクリル系共重合体 (コニシ (株) 製、商品名「BONDHIP-PA 100」) を厚さ 1  $\mu$  m に塗布して、基材の導電化処理を行った。次に、基材の導電化処理面に、アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸エチル - メチルメタクリレート共重合体系感圧接着剤 (ポリウレタン系架橋剤 1 重量部配合) を含むトルエン溶液を、乾燥後の厚さが 1 0  $\mu$  m となるように塗布し、乾燥してゴム状有機弾性層を形成した。

アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸エチル - メチルメタクリレート共重合体系感圧接着剤 1 0 0 重量部 (ポリウレタン系架橋剤 2 重量部配合) に、前記分級済み熱膨張性微小球 B 3 0 重量部を配合してなるトルエン溶液を調製し、これを、セパレータ上に乾燥後の厚みが 3 5  $\mu$  m となるように塗布し、乾燥して粘着層を形成した後、上記ゴム状有機弾性層を形成したポリエステルフィルムのゴム状有機弾性層側に貼り合わせ、帯電防止加熱剥離型粘着シートを得た。

【 0 0 4 8 】

実施例 4

アクリル酸 2 - エチルヘキシル - アクリル酸エチル - メチルメタクリレート (3 0 重量部 - 7 0 重量部 - 5 重量部) 共重合体系感圧接着剤 1 0 0 重量部 (ポリウレタン系架橋剤 2 重量部配合) に、前記分級済み熱膨張性微小球 B 3 0 重量部、及び非イオン系帯電防止剤 E ( (株) 花王製、商品名「エレクトロストリッパー E A」) 3 重量部を配合してなるトルエン溶液を調製し、これを、厚さ 1 0 0  $\mu$  m のポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが 4 5  $\mu$  m となるように塗布し、

乾燥して、帯電防止加熱剥離型粘着シートを得た。

【0049】

#### 比較例 1

針状導電粉末 C（三井金属鉱業（株）製、商品名「パストラン 5110S」）を用いなかった点以外は実施例 1 と同様にして加熱剥離型粘着シートを得た。

【0050】

#### 評価試験

実施例及び比較例で得られた各粘着シートの熱膨張性粘着層表面の表面抵抗率を求めた。なお、表面抵抗率の測定は、高抵抗率計ハイレスター UP MCP-HT 450 型（三菱化学（株）製）を用いて行い、電圧印加 1 分後の測定値を用いた。また、各粘着シートの加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さ及び最大粗さを、非接触三次元表面粗さ計（Z Y G O 社製）で測定した。さらに、各粘着シート（20 mm 幅）の熱膨張性粘着層面に厚さ 25  $\mu$  m のポリエステルフィルム（東レ（株）製、ルミラー S-10）を 2 kg ロール 1 往復にて貼着し、加熱前及び加熱後の 180°ピール接着力（粘着力）（N/20 mm）（剥離速度 300 mm/分、23  $\pm$  2℃、65  $\pm$  5% RH、ポリエステルフィルムを剥離する）を測定した。加熱処理は 130℃のホットプレート上で 60 秒間行った。これらの結果を表 1 に示す。

【0051】

また、実施例及び比較例で得られた各粘着シートを GMR ヘッドの加工工程の仮固定に用いたところ、静電気による静電破壊や部品剥離などの接着不具合は発生せず、加熱による剥離も円滑に行われた。これに対し、比較例の粘着シートを GMR ヘッドの仮固定に用いた場合には静電破壊が生じた。

【0052】

【表 1】

表 1

|       | 表面抵抗率<br>( $\Omega/\square$ ) | 中心線平均粗<br>さ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大粗さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 接着力 (N/20mm) |        |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------|--------|
|       |                               |                               |                           | 加熱前          | 加熱後    |
| 実施例 1 | $2.23 \times 10^6$            | 0. 3 1                        | 3. 5 0                    | 2. 5         | 0.05以下 |
| 実施例 2 | $3.45 \times 10^7$            | 0. 3 2                        | 3. 8 9                    | 1. 9         | 0.05以下 |
| 実施例 3 | $6.11 \times 10^{11}$         | 0. 1 2                        | 1. 7 7                    | 3. 8         | 0.05以下 |
| 実施例 4 | $8.81 \times 10^{11}$         | 0. 1 4                        | 1. 9 2                    | 2. 5         | 0.05以下 |
| 比較例 1 | $1.0 \times 10^{14}$ 以上       | 0. 4 9                        | 8. 1 4                    | 3. 9         | 0.05以下 |

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の加熱剥離型粘着シートの一例を示す概略断面図である。

## 【図 2】

本発明の加熱剥離型粘着シートの他の例を示す概略断面図である。

## 【図 3】

本発明の加熱剥離型粘着シートのさらに他の例を示す概略断面図である。

## 【図 4】

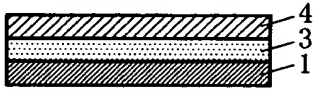
本発明の加熱剥離型粘着シートの別の例を示す概略断面図である。

## 【符号の説明】

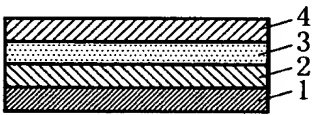
- 1 基材
- 2 ゴム状有機弾性層
- 3 熱膨張性粘着層（導電材添加）
- 4 セパレータ
- 5 導電化処理層
- 13 熱膨張性粘着層

【書類名】 図面

【図 1】



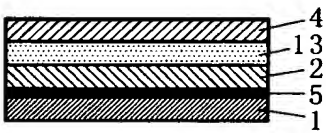
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気ヘッドなどの静電気に弱い電子部品を仮固定する場合においても、加熱前の接着性及び加熱後の剥離性という加熱剥離型粘着シートの機能を確保したままで、電子部品の静電破壊による歩留まり低下を防止できる加熱剥離型粘着シートを提供する。

【解決手段】 本発明の加熱剥離型粘着シートは、基材の少なくとも片側に熱膨張性微小球を含有する熱膨張性粘着層が設けられた加熱剥離型粘着シートであって、前記熱膨張性粘着層の表面抵抗率が  $10^{12} \Omega / \square$  以下であることを特徴とする。この加熱剥離型粘着シートにおいて、加熱前の熱膨張性粘着層表面の中心線平均粗さが  $2 \mu m$  以下、最大粗さが  $5 \mu m$  以下であってもよい。また、基材と熱膨張性粘着層との間にゴム状有機弾性層を有していてもよい。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社